



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</p> <p>C01B 21/086, 21/097, C07C 211/63, 211/64, 381/12, C07D 213/20, 213/26, 233/58, C07F 9/54, C08F 136/14, H01M 10/40, 6/16</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/40025</b></p> <p>(43) Date de publication internationale: 12 août 1999 (12.08.99)</p>					
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/CA99/00087</p> <p>(22) Date de dépôt international: 3 février 1999 (03.02.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité:</p> <table border="0"> <tr> <td>2,228,801</td> <td>3 février 1998 (03.02.98)</td> <td>CA</td> </tr> <tr> <td>2,256,945</td> <td>18 décembre 1998 (18.12.98)</td> <td>CA</td> </tr> </table> <p>(71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): ACEP INC. [CA/CA]; 75, boulevard René-Lévesque ouest, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR). UNIVERSITE DE MONTREAL [CA/CA]; Succursale Centre-Ville, C.P. 6128, Montréal, Québec H3C 3J7 (CA).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MICHOT, Christophe [FR/FR]; 8, rue Nicolas Chorier, F-38000 Grenoble (FR). ARMAND, Michel [FR/CA]; 2965 Fendall, Montréal, Québec H3T 1N2 (CA). GAUTHIER, Michel [CA/CA]; 237, rue St-Ignace, La Prairie, Québec J5R 1E6 (CA). RAVET, Nathalie [CA/CA]; 5279 McKenna, Montréal, Québec H3T 1T9 (CA).</p>	2,228,801	3 février 1998 (03.02.98)	CA	2,256,945	18 décembre 1998 (18.12.98)	CA	<p>(74) Mandataires: NADEAU, François etc.; Swabey Ogilvy Renault, Bureau 1600, 1981, avenue McGill College, Montréal, Québec H3A 2Y3 (CA).</p> <p>(81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée</p> <p><i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p> <p><i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i></p>
2,228,801	3 février 1998 (03.02.98)	CA					
2,256,945	18 décembre 1998 (18.12.98)	CA					
<p>(54) Title: NOVEL MATERIALS USEFUL AS ELECTROLYTIC SOLUTES</p> <p>(54) Titre: NOUVEAUX MATERIAUX UTILES EN TANT QUE SOLUTES ELECTROLYTIQUES</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns novel ionic compounds with low melting point whereof the onium type cation having at least a heteroatom such as N, O, S or P bearing the positive charge and whereof the anion includes, wholly or partially, at least an ion imidide such as (FX<sup>1</sup>O)N-(OX<sup>2</sup>F) wherein X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup> are identical or different and comprise SO or PF, and their use as solvent in electrochemical devices. Said composition comprises a salt wherein the anionic charge is delocalised, and can be used, inter alia, as electrolyte.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention concerne de nouveaux composés ioniques de bas point de fusion dont le cation est de type onium possédant au moins un hétéroatome tel que N, O, S ou P portant la charge positive et dont l'anion inclut, en totalité ou en partie, au moins un ion imidure du type (FX<sup>1</sup>O)N-(OX<sup>2</sup>F) dans laquelle X<sup>1</sup> et X<sup>2</sup> sont identiques ou différents et comprennent SO ou PF, et leur utilisation comme solvant et dans des dispositifs électrochimiques. La composition comprend un sel dans lequel la charge anionique est délocalisée, et peut être utile, entre autre, comme électrolyte.</p>							

# *UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION*

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

**TITRE**

Nouveaux matériaux utiles en tant que solutés électrolytiques

**DOMAINE DE L'INVENTION**

5           La présente invention a pour objet des compositions ioniques ayant une conductivité ionique élevée, comprenant un sel dans lequel la charge anionique est délocalisée, et leurs utilisations, notamment comme électrolyte.

**ART ANTÉRIEUR**

10           On connaît depuis longtemps les sels fondus à température ambiante, tel que le nitrate de triéthyle ammonium. Ce composé ne présente pas d'intérêt autre que fondamental du fait de la présence d'un proton labile sur le cation, limitant le domaine de stabilité rédox ou acido-basique de ce composé. On connaît aussi les composés de type méthyl-éthylimidazolium ou butyl-pyridinium, associés à l'ion complexe  $[Cl^-, xAlCl_3]$   
15   dans lequel  $1 < x < 2$ . Ces composés, du fait de la présence de chlorure d'aluminium sont des acides de Lewis très puissants en plus d'être hygroscopiques et corrosifs car ils libèrent de l'acide chlorhydrique en présence d'humidité. Leur domaine de stabilité électrochimique est limité de plus par l'oxydation anodique des ions chlorure d'une part, et par la réduction des ions aluminium d'autre part.

20

L'utilisation d'anions réputés stables associés à des cations de type imidazolium ou pyridinium a été proposée, mais les points de fusion sont relativement élevés. Par exemple, l'hexafluorophosphate de 1-méthyl-3-éthylimidazolium fond à 60°C, et l'hexafluorophosphate de 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium fond à 65°C. De

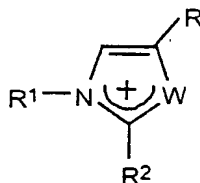
plus, ces sels, bien que non hygroscopiques, sont néanmoins solubles dans l'eau et peuvent donc difficilement être préparés par échange ionique dans l'eau à moins d'utiliser des substituants alkyles plus longs, ce qui a pour effet de fortement diminuer la conductivité et d'augmenter la viscosité.

5

US 5,827,602 décrit des sels ayant un point de fusion relativement bas, et dont le critère de choix est un volume de l'anion supérieur à  $100 \text{ \AA}^3$ , permettant ainsi d'obtenir des sels à caractère hydrophobe et de conductivité élevée. Les anions les plus représentatifs sont le bis-trifluorométhanesulfonimide, dont le volume tel que calculé  
10 par le programme Hyperchem® est de  $144 \text{ \AA}^3$ , ou le tris-trifluorométhanesulfonylméthylure, dont le volume est de  $206 \text{ \AA}^3$ .

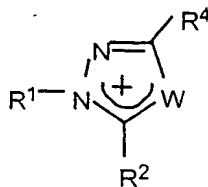
### SOMMAIRE DE L'INVENTION

La présente invention concerne des composé ioniques de bas point de fusion,  
15 préférablement inférieur à la température ambiante, dont le cation est de type onium et possède au moins un hétéroatome tel que N, O, S ou P portant la charge positive et dont l'anion inclut, en totalité ou en partie, au moins un ion imidure du type  $(\text{FX}^1\text{O})\text{N}^-(\text{OX}^2\text{F})$  dans lequel  $\text{X}^1$  et  $\text{X}^2$  sont identiques ou différents et comprennent SO ou PF. Plus spécifiquement, le cation de type onium comprend un composé de formule :

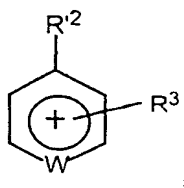


20

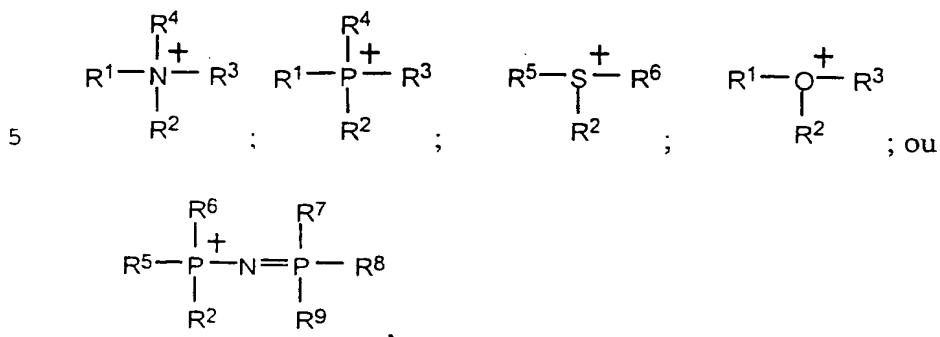
un composés de formule



un composé de formule



un composé de formule



dans lesquels

W est O, S ou N, et dans lequel N est optionnellement substitué par R¹ lorsque la valence le permet;

10 - R¹, R³, R⁴ sont identiques ou différents et représentent

- H;

- les radicaux alkyles, alkényles, oxaalkyles, oxaalkényles, azaalkyles, azaalkényles, thiaalkyles, thiaalkényles, dialkylazo, lesdits radicaux pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et comprenant de 1 à 18 atomes de carbone;

15 - les radicaux cycliques ou hétérocycliques aliphatiques de 4 à 26 atomes de carbone comprenant optionnellement au moins une chaîne latérale comprenant un ou plusieurs hétéroatomes;

- les groupes comprenant plusieurs noyaux aromatiques ou hétérocycliques, condensés ou non, contenant optionnellement un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène, de soufre ou de phosphore, deux groupements  $R^1$ ,  $R^3$  ou  $R^4$  pouvant former un cycle ou un hétérocycle de 4 à 9 atomes un ou plusieurs groupements  $R^1$ ,  $R^3$  ou  $R^4$  sur un même cation peuvent faire partie d'une chaîne polymère;
- $R^2$  et  $R^5$  à  $R^9$  sont identiques ou différents et représente  $R^1$ ,  $R^1O-$ ,  $(R^1)_2N-$ ,  $R^1S-$ ,  $R^1$  étant tel que défini précédemment.

10 L'invention comprend en outre une composition électrolytique comprenant au moins un composé ionique tel que défini ci-haut en combinaison avec au moins un autre composant comprenant un sel métallique, un polymère polaire et/ou un co-solvant aprotique.

## 15 DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Il a été trouvé que les sels de cations de type onium variés tels que définis ci-haut, et préférablement les sels imidazolium, ammonium, sulfonium et phosphonium, associés aux anions de la famille représentée par la formule générale  $(FX^1O)N^-(OX^2F)$  telle que définie ci-haut permettent d'obtenir des sels liquides à des températures égales ou inférieures à celles obtenues avec des ions plus volumineux. De plus, leur conductivité est, dans tous les cas, à température identique, supérieure à celle des composés décrits dans US 5,827,602. Ces sels liquides sont hydrophobes malgré la faible taille de l'anion, comprise entre 85 et 92 Å<sup>3</sup>, et donc facilement préparés par échange ionique dans l'eau, et peuvent être manipulés sans précaution particulière. De façon inattendue, ces sels ont une stabilité en oxydation égale à celle des anions

bis(trifluorométhanesulfonimidure) ou tris(trifluorométhanesulfonyl)méthylure, et supérieure à celle obtenue avec les anions de type tétrafluoroborate ou hexafluorophosphate.

- 5 Les composés de la présente invention peuvent, en plus de l'anion imidure précité, comprendre au moins un autre anion choisi parmi  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{Br}^-$ ;  $\text{I}^-$ ;  $\text{NO}_3^-$ ;  $\text{M}(\text{R}^{10})_4^-$ ;  $\text{A}(\text{R}^{10})_6^-$ ;  $\text{R}^{11}\text{O}_2^-$ ,  $[\text{R}^{11}\text{ONZ}^1]^-$ ,  $[\text{R}^{11}\text{YOCZ}^2\text{Z}^3]^-$ , le 4,5-dicyano-1,2,3-triazole, le 3,5-bis( $\text{R}_F$ )-1,2,4-triazole, le tricyanométhane, le pentacyanocyclopentadiène, le pentakis-(trifluorméthyl)cyclopentadiène, les dérivés de l'acide barbiturique et de l'acide de
- 10 Meldrum et leurs produits de substitutions;
- M est B, Al, Ga ou Bi;
  - A est P, As et Sb;
  - $\text{R}^{10}$  est un halogène;
  - $\text{R}^{11}$  représentant H, F, un groupement alkyle, alkényle, aryle, arylalkyle, alkylaryle,
  - 15 arylalkényle, alkénylaryle, dialkylamino, alcoxy ou thioalcoxy, chacun ayant de 1 à 18 atomes de carbone et étant non substitué ou substitué par un ou plusieurs substituants oxa, thia, ou aza, et dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont optionnellement remplacés par un halogène dans une proportion de 0 à 100%, et pouvant éventuellement faire partie d'une chaîne polymère;
  - 20 - Y représentant C, SO,  $\text{S}=\text{NCN}$ ,  $\text{S}=\text{C}(\text{CN})_2$ ,  $\text{POR}^{11}$ ,  $\text{P}(\text{NCN})\text{R}^{11}$ ,  $\text{P}(\text{C}(\text{CN})_2)\text{R}^{11}$ , un groupement alkyle, alkényle, aryle, arylalkyle, alkylaryle, arylalkényle, alkénylaryle possédant de 1 à 18 atomes de carbone et optionnellement substitué par un ou plusieurs substituants oxa, thia ou aza; un groupement dialkylamino  $\text{N}(\text{R}^{10})_2$ ;
  - $\text{Z}^1$  à  $\text{Z}^3$  représentent indépendamment  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{11}\text{YO}$  ou  $\text{CN}$ , ce groupement pouvant
  - 25 optionnellement faire partie d'une chaîne polymère.

Un autre avantage des composés de l'invention est le moindre coût des anions de départ, leur préparation ne faisant pas appel à la chimie des perfluoroalkyles tel que  $\text{CF}_3$  ou  $\text{C}_4\text{F}_9$ , par exemple, les atomes de fluor présents dans les composés de l'invention étant dérivés de produit de la chimie inorganique, donc facilement accessibles. Cet aspect économique est particulièrement important car les sels fondus sont constitués de 40 à 75 % en poids de l'espèce anionique, le reste étant l'espèce cationique. De plus, la densité de ces liquides est proche de 1.5 comparé à environ 1 pour les solutions organiques, ce qui requiert des quantités d'autant plus importantes de sels pour toutes les applications où un volume ou une épaisseur donnée sont requises, telles que les film d'électrolytes, réacteurs chimiques etc.

Un autre aspect particulièrement important de la présente invention est la faculté de ces sels fondus de dissoudre d'autres sels, en particulier des sels métalliques, notamment les sels de lithium pour donner des solutions très conductrices. D'une manière similaire les sels fondus, ou leurs mélanges avec d'autres sels métalliques, sont d'excellents solvants ou plastifiants d'un grand nombre de polymères, en particulier ceux portant des fonctions polaires ou ioniques. Aussi bien les composés liquides que les polymères plastifiés par les mélanges ioniques se comportant comme des électrolytes solides sont applicables en électrochimie aux générateurs de type primaire ou secondaires, aux supercapacités, aux systèmes électrochromes, aux revêtements antistatiques, ou encore aux diodes électroluminescentes. La non-volatilité des sels fondus de l'invention, leur stabilité thermique et électrochimiques, et leur conductivité accrue sont des paramètres importants pour la réalisation de systèmes fonctionnant à basse température et



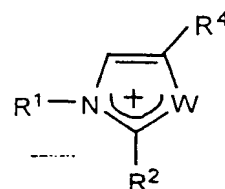
ne présentant pas les risques d'inflammabilité habituels liés à l'emploi de solvants organiques usuels.

Les sels fondus de l'invention sont des milieux polaires de faibles volatilité, et  
5 par cette propriété, sont capables de servir de solvant permettant d'effectuer un grand nombre de réactions de la chimie organique, telles les substitutions nucléophiles et électrophiles, ou encore les polymérisations anioniques, cationiques ou radicalaires. Il est de plus possible de dissoudre dans ce milieu des catalyseurs, en particulier des sels de métaux de transition ou des terres rares éventuellement coordonnés par des ligands,  
10 permettant d'exalter les propriétés catalytiques. Des exemples de ces catalyseurs incluent les bipyridines, les porphyrines, les phosphines, les arsines. Les organométalliques tels que les métallocènes sont aussi inclus comme solutés pouvant présenter des propriétés catalytiques.

15 La non-volatilité des sels fondus de l'invention, leur stabilité thermique ainsi que leur non miscibilité avec les solvants non polaires comme les hydrocarbures, de même que leur caractère hydrophobe, sont particulièrement avantageux pour séparer les produits de réactions chimiques. Il est de même possible de travailler en systèmes diphasiques, le sel fondu contenant le catalyseur et les substrats réactifs étant en solution  
20 dans un hydrocarbure ou éther aliphatique non miscible. Après la réaction, une simple décantation permet de séparer la phase organique contenant le produit de la réaction et le sel fondu qui est purifié par lavage avec un non solvant tel que l'eau ou un hydrocarbure, et séché par simple mise sous vide.

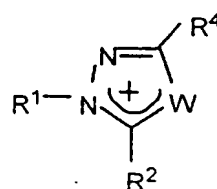
Par ailleurs, les cations ammonium, phosphonium et sulfonium peuvent présenter une isomérisie optique, et les sels fondus les contenant sont des solvants chiraux susceptibles de favoriser la formation d'excès énantiomériques dans les réactions effectuées dans ces milieux. Les cations préférentiels pour la présente invention

5 comprennent les composés de formule :



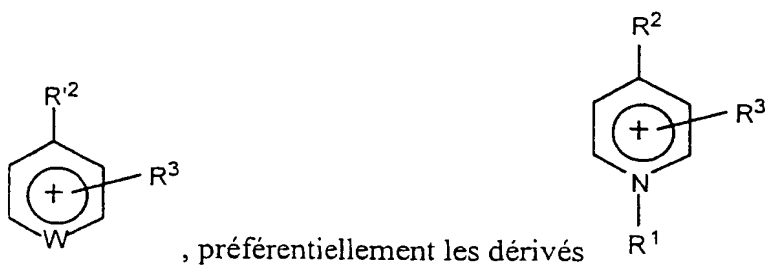
qui incluent les dérivés imidazolium, triazolium, thiazolium, et oxazolium;

les composés de formule

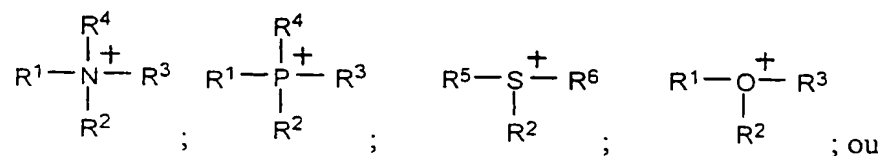


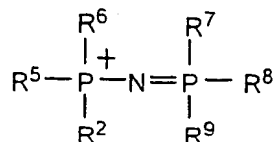
10 qui incluent les dérivés triazolium, oxadiazolium, et thadiazolium;

les composés de formule



les composés de formule





dans lesquels

W est O, S ou N, et dans lequel N est optionnellement substitué par R<sup>1</sup> lorsque la valence le permet;

5 R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> sont identiques ou différents et représentent

- H;

- les radicaux alkyles, alkényles, oxaalkyles, oxaalkényles, azaalkyles, azaalkényles, thiaalkyles, thiaalkényles, dialkylazo, lesdits radicaux pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et comprenant de 1 à 18 atomes de carbone;

10 - les radicaux cycliques ou hétérocycliques aliphatiques de 4 à 26 atomes de carbone comprenant optionnellement au moins une chaîne latérale comprenant un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène ou le soufre;

- les aryles, arylalkyles, alkylaryles et alkénylaryles de 5 à 26 atomes de carbone comprenant optionnellement un ou plusieurs hétéroatomes dans le noyau aromatique;

15 - les groupes comprenant plusieurs noyaux aromatiques ou hétérocycliques, condensés ou non, contenant optionnellement un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène, de soufre ou de phosphore,

deux groupements R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> ou R<sup>4</sup> pouvant former un cycle ou un hétérocycle de 4 à 9 atomes un ou plusieurs groupements R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> ou R<sup>4</sup> sur un même cation peuvent faire

20 partie d'une chaîne polymère; et

- R<sup>2</sup> et R<sup>5</sup> à R<sup>9</sup> sont identiques ou différents et représente R<sup>1</sup>, R<sup>1</sup>O-, (R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>N-, R<sup>1</sup>S-, R<sup>1</sup> étant tel que défini précédemment.

Les groupements  $R^1$ ,  $R^3$  et  $R^4$  peuvent porter des groupements actifs en polymérisation tel des doubles liaisons ou des époxydes, ou des fonctions réactives dans les polycondensations, telles que OH,  $NH_2$  et COOH. Dans le cas où les cations portent des doubles liaisons, ils peuvent être homopolymérisés ou copolymérisés, par exemple  
5 avec du fluorure de vinylidène, un acrylate, une maléimide, de l'acrylonitrile, un vinyléther, un styrène, etc. Les groupements époxydes peuvent être polycondensés ou copolymérisés avec d'autres époxydes. Ces polycations sont particulièrement utiles seuls ou en mélange avec un solvant, y compris un sel fondu de la présente invention et/ou un ou plusieurs sels de lithium ou un mélange de sels de lithium et potassium comme  
10 électrolyte dans les batteries au lithium à anode de lithium ou utilisant une cathode insérant le lithium à bas potentiel comme les spinelles de titane ou des matériaux carbonés.

L'invention concerne en outre une composition électrolytique comprenant au  
15 moins un composé ionique comprenant au moins un anion et au moins un cation tels que définis précédemment en combinaison avec au moins un autre composant comprenant un sel métallique, un polymère polaire et/ou un co-solvant aprotique. Le cation préférentiel du sel métallique comprend le proton, le cation d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de transition ou d'une terre rare, le lithium étant tout particulièrement  
20 préféré.

Le polymère polaire préférentiel comprend des unités monomères dérivées de l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'épichlorohydrine, l'épifluorohydrine, le trifluoroépoxypropane, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, les esters et amides de l'acide  
25 acrylique et méthacrylique, le fluorure de vinylidène, la N-méthylpyrrolidone et les

polyélectrolytes de type polycation ou polyanion. Finalement, des exemples de co-solvant aprotique préférentiels sont les éthers di-alkyliques de l'éthylène glycol, du diéthylène glycol, du triéthylène glycol, des polyéthylène glycols de masse comprise entre 400 et 2000; les esters, en particulier ceux de l'acide carbonique, linéaires ou  
5 cyclique tels le diméthylcarbonate, le méthyl-éthylcarbonate, le diéthylcarbonate, le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène; les esters comme la  $\gamma$ -butyrolactone, les nitriles comme le glutaronitrile, le 1,2,6-tricyanohexane, les amides comme le diméthylformamide, la N-méthylpyrrolidinone, les sulfamides et sulfonamides ainsi que les mélanges des composés précités.

10

Lorsque la présente composition électrolytique comprend plus d'un polymère, au moins un de ces derniers peut être réticulé.

Un générateur électrochimique comprenant une composition électrolytique de  
15 l'invention contient préférentiellement une électrode négative contenant soit du lithium métallique ou un de ses alliages, soit un composé d'insertion du carbone, en particulier du coke de pétrole ou du graphite, soit un oxyde à bas potentiel d'insertion tel que les spinelles de titane  $\text{Li}_{4-x+3y}\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x, y \leq 1$ ), soit un nitrure double d'un métal de transition et de lithium comme  $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_z\text{N}$  ( $0 \leq z \leq 1$ ) ou ayant la structure de type  
20 antifluorite comme  $\text{Li}_3\text{FeN}_2$  ou  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ , ou leurs mélanges. L'électrode positive du générateur contient préférentiellement soit de l'oxyde de vanadium  $\text{VO}_x$  ( $2 \leq x \leq 2,5$ ), soit de l'oxyde mixte de lithium et de vanadium  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ , soit un oxyde double de cobalt et de lithium optionnellement partiellement substitué de formule générale  $\text{Li}_{1-\alpha}\text{Co}_{1-x+y}\text{Ni}_x\text{Al}_y$  ( $0 \leq x + y \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 0,3$ ;  $0 \leq \alpha \leq 1$ ), soit un spinelle de manganèse  
25 optionnellement partiellement substitué de formule générale  $\text{Li}_{1-\alpha}\text{Mn}_{2-z}\text{M}_z$  ( $0 \leq z \leq 1$ ) où

M = Li, Mg, Al, Cr, Ni, Co, Cu, Ni, Fe, soit un phosphate double de structure olivine ou Nasicon tels que  $\text{Li}_{1-\alpha}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_{1-x+2\alpha}\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x, \alpha \leq 1$ ), soit un sel de l'acide rhodizonique, soit un polydisulfure dérivé de l'oxydation du dimercaptoéthane, du 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole, 2,5-dimercapto-1,3,4-oxadiazole, du 1,2-dimercaptocyclobutène-3,4-dione, ou leurs mélanges.

De façon avantageuse, au moins une des électrodes du générateur est mélangée à la composition électrolytique pour former une électrode composite.

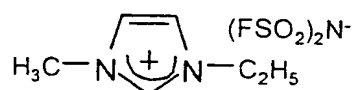
La composition électrolytique de l'invention peut en outre être utilisée comme électrolyte dans un système de stockage de l'énergie électrique de type supercapacité, contenant optionnellement dans une électrode du carbone de grande surface spécifique, ou un polymère conjugué. De façon avantageuse, le polymère conjugué contient 3 degrés d'oxydation, et se retrouve dans les 2 électrodes. Un exemple d'un tel polymère est un dérivé du phényl-3-thiophène.

Finalement, la composition électrolytique de l'invention peut être utilisée comme électrolyte dans un système de modulation de la lumière de type électrochrome comprenant au moins un matériau électrochrome. Dans un tel système, le matériau électrochrome est avantageusement déposé sur une couche d'un semi-conducteur transparent dans le visible, préférentiellement un dérivé de l'oxyde d'étain ou de l'oxyde d'indium, sur un substrat de verre ou d'un polymère. Des exemples de matériaux électrochromes préférentiels incluent l'oxyde de molybdène, de tungstène, de titane, de vanadium, de niobium, de cérium, d'étain, ainsi que leurs mélanges. Le matériau électrochrome peut être optionnellement dissous dans l'électrolyte.

Les exemples suivants sont fournis afin d'illustrer des mises en oeuvre préférentielle de l'invention, et ne doivent pas être considéré comme en limitant sa portée.

### 5 Exemple 1

15 g de chlorure de 1-méthyl-3-éthyl imidazolium EMICl ( $C_6H_{11}N_2Cl$ ) sont dissous dans 100 ml d'eau auquel sont ajoutés sous agitation 23 g de bis-fluorosulfonimide de potassium (KFSI)  $K[(FSO_2)_2N]$ . Une séparation en deux phases liquide se produit immédiatement. Le sel fondu bis-fluorosulfonimide de 1-méthyl-3-éthyl imidazolium (EMIFSI) est extrait par le dichlorométhane et séché par du sulfate de magnésium anhydre. La suspension est filtrée et le solvant évaporé. Le sel est séché sous vide à 80°C correspond à la formule développée :



15

Ce composé ionique examiné par DSC présente un point de fusion de -15°C. La perte de poids mesurée par analyse thermique différentielle (ATD) sous argon est inférieure à 1% jusqu'à 350°C. La conductivité un fonction de la température est donné dans le Tableau 1 ci-dessous:

20

TABLEAU 1

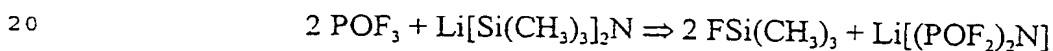
Température (°C)	-10	0	10	20	30	40	50	60
Conductivité (mScm <sup>-1</sup> )	5.6	8.3	11	15	20	25	31	37
$\sigma$ (FSI) / $\sigma$ TFSI (%)	2.41	2.21	2.01	1.86	1.80	1.70	1.67	1.64

La conductivité est supérieure à celle obtenue avec le sel bis-trifluorométhanesulfonimide de 1-méthyl-3-éthyl imidazolium (EMITFSI). Le rapport entre les valeurs de conductivité  $\sigma$  entre le sel de l'invention, i.e, fluorosulfonimide de  
5 1-méthyl-3-éthyl imidazolium (noté FSI dans le tableau) et bis-trifluorométhanesulfonimide de 1-méthyl-3-éthyl imidazolium (noté TFSI dans le tableau) est donné dans la dernière ligne du tableau précédent. Ces chiffres montrent la très nette amélioration des performances de conductivité par rapport à l'art antérieur.

10 Le domaine de stabilité électrochimique mesurée par voltammétrie cyclique sur électrode de nickel pour les potentiels cathodiques et de carbone vitreux pour les potentiels anodiques est de 5.2 Volts ( $0 \Rightarrow 5.2$  V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ ).

#### Exemple 2

15 Le bis-difluorophosphonylamidure de lithium  $\text{Li}[(\text{POF}_2)_2\text{N}]$  est préparé selon la méthode de Fluck et Beuerle dans *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1975, 412, 65, par réaction du dérivé lithié de l'hexaméthylidisilazane sur l'oxyfluorure de phosphore selon la réaction suivante:

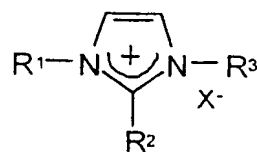


Le sel ionique fondu bis-difluorophosphonylimide de 1-méthyl-3-éthyl imidazolium est préparé par échange ionique dans l'eau de selon l'exemple 1 entre 10 g de EMICl et 13 g  $\text{Li}[(\text{POF}_2)_2\text{N}]$  et extraction au dichlorométhane. Le sel fondu a des  
25 propriétés physico-chimiques similaires à celles du sel de fluorosulfonyl de l'exemple 1.



## Exemple 3

Différents sels d'imidazolium de formule générale:



5

ont été préparés avec les anions  $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$  et  $[(\text{POF}_2)_2\text{N}]^-$ , et sont illustrés dans le Tableau 2 ci-dessous. Ceux avec un indice "+" sont des sels liquides à température ambiante.

C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> ou C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>?

TABLEAU 2

R <sup>3</sup> =	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = H		+	+	+	+	+	+
R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub>			+	+	+	+	+
R <sup>1</sup> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , R <sup>2</sup> = H	+	+	+	+	+	+	+
R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	+	+	+	+	+	+

## Exemple 4

5 10 g de bromure de triéthylhexyl ammonium commercial (C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>NBr) sont dissous dans 150 ml d'eau auxquels sont ajoutés sous agitation 8.5 g de bisfluorosulfonimide de potassium [K(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]. Le sel fondu bis-fluorosulfonimide de triéthylhexyl ammonium est séparé par centrifugation et lavé par trois aliquotes de 50 ml d'eau puis extrait par 30 ml de dichlorométhane et séché par du sulfate de magnésium

10 anhydre. La suspension est filtrée et le solvant évaporé, laissant un liquide visqueux. La conductivité à 25°C est supérieure à 5 x 10<sup>-4</sup> Scm<sup>-1</sup> à 25°C.

## Exemple 5

15 10 g de diméthyléthylamine commerciale et 11 ml de bromo-1-propane sont mis au reflux dans 40 ml d'acétonitrile pendant 48 heures. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu solide est lavé à l'éther. À 12 g du sel (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)NBr dissous dans 75 ml d'eau sont ajoutés 13 g de bis-fluorosulfonimide de potassium [K(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]. Le sel fondu est extrait comme précédemment et se présente sous forme d'un liquide peu visqueux. Sa conductivité en fonction de différentes températures est donnée dans le

20 Tableau 3 suivant.

Tableau 3

Température (°C)		20	30	40	50
conductivité (mScm <sup>-1</sup> )	FSI	4,95	7,02	9,4	12,3
	TFSI	1,81	2,92	4,3	6,1

A titre de comparaison, la valeur de la conductivité du sel bis-  
5 trifluorométhanesulfonimide de diméthyléthylpropyl-ammonium est donnée (Tableau  
3, ligne 3). La conductivité du composé selon l'invention apparaît de 2,5 à 2 fois plus  
élevée que celle du sel équivalent faisant intervenir un anion plus volumineux.

#### Exemple 6

10 La N-méthyl-N-éthyl-aniline est quaternarisée par le bromopropane au reflux  
dans l'acétonitrile pendant 48 heures. Le sel est obtenu par évaporation du solvant et  
purifié par lavage du résidu solide à l'éther. 5 g du sel obtenu sont dissous dans 25 ml  
d'eau, et 4.6 g de bis-fluorosulfonimide de potassium (K(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N) y sont ajoutés. Le  
sel fondu bis-fluorosulfonimide de méthyléthylpropylphényl ammonium est extrait par  
15 15 ml de dichlorométhane, lavé par trois aliquotes de 50 ml d'eau et séché par du sulfate  
de magnésium anhydre. Ce sel existe sous deux isomères optiques qui peuvent être  
séparés sur une colonne chirale ou par précipitation du sel de camphre-sulfonate à partir  
du bromure avant échange par l'imide. Ce sel peut servir de milieu réactionnel chiral.

#### 20 Exemple 7

Le bromure de N-butylpyridinium est préparé par action du bromobutane sur la  
pyridine en l'absence de solvant à 45°C. À 5 g de sel dissous dans 35 ml d'eau sont  
ajoutés 4.6 g de bis-difluorophosphonylimide de lithium Li[(POF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]. Le sel liquide est

traité d'une manière similaire à celle des sels fondus obtenus dans les exemples précédents et est finalement séché sous vide à 60°C. Le sel fondu bis-fluorosulfonimidure de N-propyl pyridinium est préparé d'une manière similaire à partir du sel de potassium correspondant.

5

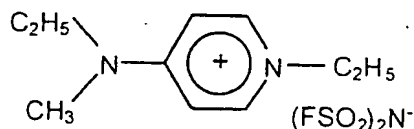
#### Exemple 8

Le sulfure d'éthylméthyle commercial (Aldrich, Milwaukee USA) est quaternarisé par le sulfate de propyle (TCI, Japon). Le propylsulfate de diéthylméthylpropylsulfonium est traité en solution aqueuse par 1 équivalent de bis-  
10 fluorosulfonimidure de potassium. Le sel fondu liquide est extrait comme précédemment. D'une manière similaire à celle employée pour l'exemple 4, ce sel peut être dédoublé en deux isomères optiquement actifs et servir à induire un excès énantiomérique pour les réactions effectuées lorsque le sel est utilisé comme solvant.

#### 15 Exemple 9

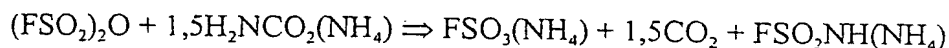
15 g de chlorhydrate de 4-chloropyridine commercial sont dissous dans 100 ml d'eau auxquels sont ajoutés 8.5 g de bicarbonate de sodium. La 4-chloropyridine est extraite par l'éther et séchée par le sulfate de magnésium, et le solvant est évaporé. 10 g de 4-chloropyridine dans 60 ml d'acétonitrile sont quaternarisés par 15.6 g de  
20 trifluorométhanesulfonate d'éthyle et sont ajoutés 11.6 g de triméthylsilyléthylméthylamine  $C_2H_5(CH_3)NSi(CH_3)_3$ . Le mélange réactionnel est mis au reflux pendant une heure puis refroidi. Le solvant est évaporé et le résidu solide est repris par l'eau. À cette solution sont ajoutés 19.5 g de bis-fluorosulfonimidure de potassium. Le sel liquide qui se décante est extrait au dichlorométhane. Ce sel a pour structure:

25

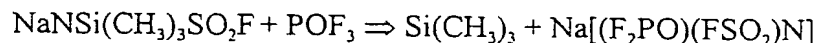


## Exemple 10

La fluorosulfonamide  $\text{FSO}_2\text{NH}_2$  est préparée par action de l'anhydride  
 5 fluorosulfonique (15 g) sur la carbamate d'ammonium (12 g) en suspension dans le  
 dichlorométhane selon la réaction suivante:



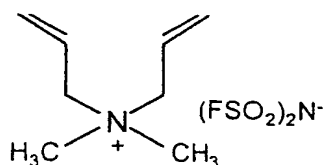
Le mélange réactionnel est filtré. L'amide  $\text{FSO}_2\text{NH}_2$  est libérée par l'acide  
 10 chlorhydrique dilué et extait à l'éther. Le dérivé triméthylsilylé du dérivé sodique de la  
 fluorosulfonamide est préparé par la méthode de Foropoulous et al. dans *Inorganic*  
*Chem.*, 1984, 23, 3720. Dans un réacteur Parr® sont mis 80 ml d'acétonitrile anhydre et  
 10 g du dérivé de la fluorosulfonamide. Le réacteur est fermé et purgé sous azote et sont  
 admis 5.38 g de fluorure de phosphoryle  $\text{POF}_3$  en maintenant la température à  $45^\circ\text{C}$ . La  
 15 pression tombe après une heure et le réacteur est refroidi et ouvert. Le sel de sodium de  
 l'imide mixte a été obtenu selon la réaction



Le sel est recueilli par évaporation du solvant et recristallisé dans un mélange  
 toluène-acétonitrile. Ce sel donne des dérivés ioniques liquides avec les imidazolium de  
 20 l'exemple 3 et présente un domaine de liquides plus large que celui des sels de bis-  
 trifluorométhanesulfonimidure et une conductivité supérieure de 10 à 25%.

## Exemple 11

25 ml d'une solution commerciale de chlorure de diallyldiméthyl-ammonium à 65% dans l'eau sont dilués par 100 ml d'eau et sont ajoutés sous agitation 22 g de bis-fluorosulfonimidure de potassium. Le précipité liquide est extrait par le dichlorométhane et séché par le sulfate de magnésium. Ce sel fondu a pour formule développée :



5

Il se comporte comme un monomère actif en polymérisation radicalaire pour former par cyclopolymérisation des motifs bis(3,5-méthylène-) diméthylpyrrolidinium. Ce composé donne, outre des homopolymères, des copolymères avec le styrène, l'anhydride maléique, les N-maléimides, le fluorure de vinylidène, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le méthacrylate de méthyle, avec les acrylates ou méthacrylates de  $\omega$ -methoxyoligo éthylène glycols de masse comprise entre 200 et 2000 daltons, éventuellement réticulés par un diacrylate ou méthacrylate de  $\alpha, \omega$ -oligo éthylène glycol.

10

#### Exemple 12

15

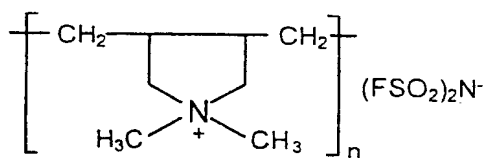
5 g de pentachlorure de phosphore sont dissous dans 50 ml de dichlorométhane dans un ballon muni d'une ampoule à brome et d'une entrée d'argon sec. Le mélange est refroidi par de la glace carbonique à  $-78^\circ\text{C}$  et on ajoute goutte à goutte 20 ml de méthyléthylamine dans 30 ml d'acétonitrile anhydre par l'ampoule à brome. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 1 heure en le laissant revenir à température ordinaire. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu est repris dans 75 ml d'eau et filtré sur Celite®. À cette solution sont ajoutés 5.5 de bis-fluorosulfonimidure de potassium. Le milieu réactionnel se sépare en deux phases liquides. Le sel fondu de tétrakis(éthylméthylamino)phosphonium  $\{\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_4\}^+[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$  est un liquide

20

huileux à température ordinaire. Ce sel fondu est particulièrement stable vis-à-vis des agents réducteurs ou nucléophiles, et ce, même à des températures élevées.

### Exemple 13

20 g d'une solution aqueuse commerciale à 25% de poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) de haute masse moléculaire ( $M_w$  environ  $2 \times 10^5$ ) sont dilués dans 100 ml d'eau. Sous agitation magnétique sont ajoutés 6.7 g de bis-fluorosulfonimide de potassium dans 100 ml d'eau. Le précipité de poly(bis-fluorosulfonimide de diallyldiméthyl-ammonium)



est ensuite filtré et lavé abondamment à l'eau distillée, puis séché sous vide.

### Exemple 14

Un électrolyte liquide est obtenu par dissolution du bis-trifluorométhanesulfonylimide de lithium (LiTFSI) en concentration 1 molaire dans le sel fondu préparé selon l'exemple 1. La conductivité de ce mélange est de  $9 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ , et reste supérieure à  $2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  à  $0^\circ\text{C}$ . Par voltammétrie cyclique, le domaine anodique est trouvé supérieur à  $5 \text{ V/Li}^\circ/\text{Li}^+$ .

### Exemple 15

Un électrolyte solide est obtenu par plastification du polyélectrolyte de l'exemple 13 par la solution de sel de lithium dans le sel d'imidazolium de l'exemple 14. Pour la mise en forme de cet électrolyte, les 3 composants (polyélectrolyte-FSI, imidazolium-FSI, LiTFSI) sont pesés de manière à respecter les proportions suivantes:

5 polyélectrolyte (40 % en poids; LiTFSI, 1 M dans le sel d'imidazolium (60 % en poids). Les trois composants sont dissous dans un solvant polaire volatile, tel que l'acétonitrile, la quantité de solvant étant ajustée de manière à permettre l'épandage en film mince de la solution pour donner après séchage une épaisseur de 35  $\mu\text{m}$  sur un support de polypropylène.

10

Le film ainsi obtenu est séché par un courant d'air sec, puis sous vide primaire à 100°C pendant deux heures. Toutes les manipulations successives de ce film sont faites en boîte à gants ( $< 1$  ppm  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ). La conductivité de cet électrolyte est égale à  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  à 20°C;  $4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  à 0°C; et  $3 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  à 60°C. Des électrolytes de

15 conductivité supérieure peuvent être obtenus en augmentant la fraction de plastifiant ( $> 60\%$ ), i.e., la solution de LiTFSI dans le sel fondu de l'exemple 1. D'une manière similaire, des modules d'élasticité supérieurs sont obtenus pour des fractions de plastifiant inférieures à  $< 50\%$  avec une diminution de la conductivité.

## 20 Exemple 16

Un électrolyte polymère de conductivité élevée est obtenu par plastification à raison de 40% en poids par le composé ionique de l'exemple 2 d'un complexe polyéther-sel métallique. Le complexe est à base de bis-trifluorométhanesulfonimide de lithium et de poly(oxyde d'éthylène) de masse moléculaire  $5 \times 10^6$ , tel que le rapport des

25 oxygènes du polymère au nombre d'ions lithium soit égal à 20 ( $\text{O} : \text{Li} = 20:1$ ).

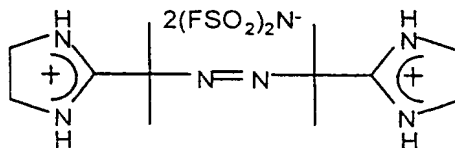


L'électrolyte peut être préparé directement par co-dissolution des composants pesés selon les proportions stœchiométriques dans un solvant tel que l'acétonitrile et évaporation suivie d'un séchage sous vide à 80°C.

5 Dans un variante, l'homopolymère d'oxyde d'éthylène peut être remplacé par un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'allylglycidyléther (5% molaire) auquel sont ajoutés 1% en poids d'Irgacure 651®. La solution dans l'acétonitrile est épandue sur un support de polypropylène à l'aide d'un gabarit pour former un film de 20 microns d'épaisseur après séchage. Sous balayage d'argon, le film est soumis au rayonnement UV produit par une  
 10 lampe de type Hanovia® ayant son maximum d'émission à 254 nm. L'éclairement correspond à une énergie de 130 mWcm<sup>-2</sup>. Le polymère se réticule par un processus radicalaire par les segments insaturés et présente alors d'excellentes propriétés mécaniques de type élastomère. Des mélanges ternaires sel fondu / sel de lithium / polymère peuvent être obtenus d'une manière similaire avec comme matériau  
 15 macromoléculaire soit l'acrylonitrile; soit le fluorure de polyvinylidène et ses copolymères avec l'hexafluoropropène, en particulier ceux solubles dans l'acétone et permettant une mise en œuvre aisée; ou encore soit le polyméthacrylate de méthyle.

#### Exemple 17

20 Un électrolyte polymère est préparé par polymérisation *in situ* d'un mélange du monomère de l'exemple 11 (25% en poids), du bis-trifluorométhanesulfonimide de lithium (24%) et du sel fondu de l'exemple 1 (45%), et 1% de l'amorceur radicalaire



Cet amorceur est obtenu par échange dans l'eau à partir du chlorure commercial (Wako, Japon) et de  $K(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ . Le mélange liquide est épandu à l'aide d'un gabarit sous forme de film de 30 microns d'épaisseur sur un support de polypropylène, et polymérisé dans un four tunnel sous atmosphère d'azote à 80°C pendant 1 heure. L'électrolyte ainsi obtenu  
5 est un élastomère possédant un domaine de stabilité anodique supérieur à 5V et une conductivité supérieure à  $3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  à 25°C.

### Exemple 18

Un générateur électrochimique secondaire est fabriqué comprenant comme  
10 matériau actif de l'électrode positive de l'oxyde double cobalt et de lithium,  $\text{LiCoO}_2$ , et comme matériau actif de l'électrode négative le spinelle de titane et de lithium  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . L'électrolyte est préparé selon l'exemple 14 sous forme de film de 25 microns. Chaque électrode du type composite est préparée par épandage d'une suspension du matériau actif, de noir de carbone (Ketjenblack®) dans une solution dans le cyclohexane d'un  
15 copolymère d'éthylène-copropylène-diène (Aldrich, USA). La composition finale correspond à 90% en volume du matériau actif, 5% v/v de noir de carbone et 5% de copolymère. Après épandage sur collecteurs de courant en aluminium de 8 microns d'épaisseur, l'électrode négative contient 16.4 mg de matériau actif par  $\text{cm}^2$  soit 2.9  $\text{mAhcm}^{-2}$ , et l'électrode positive 16.5 mg de matériau actif par  $\text{cm}^2$ , soit 2.7  $\text{mAhcm}^{-2}$ . Les  
20 électrodes et leur collecteur de courant sont découpés en carrés de  $4 \text{ cm}^2$  et sont placées de part et d'autre d'une membrane de polyéthylène microporeux (Celgard®) imbibée de l'électrolyte liquide préparé selon l'exemple 14. La batterie ainsi assemblée est caractérisée par voltammétrie lente à l'aide d'un appareil de type MacPile® (Claix France). 92% de la capacité de l'électrode positive sont obtenus dans le domaine de

voltage 2 - 2.8 V à une vitesse de balayage de 10 mV.min<sup>-1</sup>. La densité d'énergie dans cette configuration est de 85 Wh.kg<sup>-1</sup>.

#### Exemple 19

5 Un générateur électrochimique secondaire est fabriqué comprenant comme matériau actif de l'électrode positive le phosphate double de manganèse dopé au fer et de lithium,  $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$ , et comme matériau actif de l'électrode négative le spinelle de titane et de lithium  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . L'électrolyte est préparé selon l'exemple 15 sous forme de film de 25 microns. Chaque électrode du type composite est préparée par épandage d'une  
10 suspension de 45% en volume du matériau actif, 5% v/v de noir de carbone (Ketjenblack®) et d'une solution dans l'acétonitrile des composants de l'électrolyte selon l'exemple 12 (50% v/v). Les collecteurs de courant sont en aluminium de 8 microns d'épaisseur. Le collecteur de l'électrode positive est recouvert d'un enduit protecteur de graphite (Acheson, USA). Après épandage, l'électrode négative a une charge de 12 mg de  
15 matériau actif par cm<sup>2</sup> soit 2.2 mAhcm<sup>-2</sup>, et l'électrode positive 14 mg de matériau actif par cm<sup>2</sup> soit 2.4 mAhcm<sup>-2</sup>. Les électrodes et leur collecteurs de courant sont découpés en carrés de 4 cm<sup>2</sup> et sont placées de part et d'autre de l'électrolyte et l'assemblage est laminé à 80°C pour assurer un bon contact aux interfaces. La batterie ainsi assemblée est caractérisée par voltammétrie lente. 82% de la capacité de l'électrode positive sont  
20 obtenus dans le domaine de voltage 2.6 – 3.2 V à une vitesse de balayage de 10 mV.min<sup>-1</sup>. La densité d'énergie dans cette configuration est proche de 100 Wh.kg<sup>-1</sup>.

#### Exemple 20

Une supercapacité est élaborée à partir d'électrodes de fibres de carbone activé  
25 de 900 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (Spectracarb®). Deux carrés de 4 cm<sup>2</sup> sont découpés dans le tissu de

carbone et sont imbibées sous vide par l'électrolyte préparé selon l'exemple 1. Les deux électrodes symétriques sont séparées par une membrane de polyéthylène poreux (Celgard®) imbibée sous vide du même liquide ionique. Les deux collecteurs de courant sont en aluminium de 10  $\mu\text{m}$  recouvert par pulvérisation cathodique d'une couche protectrice de 5000 Å de molybdène. La capacité volumique pour une tension maximale de charge de 2.8 V est de 12  $\text{Fcm}^{-3}$ , soit 3  $\text{Wh.L}^{-1}$  au seuil de coupure de tension de 1.2 V.

#### Exemple 21

Le sel d'imidazolium de l'exemple 1 est utilisé comme solvant du bis-trifluorométhanesulfonimidure d'yttrium en concentration de 0.1M. Ce liquide est utilisé comme catalyseur de la réaction de Diels-Alder du cyclopentadiène sur l'acrylate de méthyle. Les réactifs sont mélangés en quantité stœchiométrique, et le liquide ionique est ajouté à raison de 30% v/v. Sous agitation, la réaction est complétée en 1 heure à 25°C. Les produits de la réaction sont extraits avec de l'hexane, qui est non miscible avec le composé ionique. Le rapport endo/exo est de 9:1. Le catalyseur traité à 100°C sous vide peut être réutilisé sans perte de son activité.

#### Exemple 22

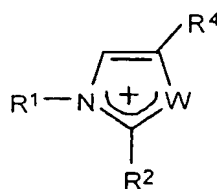
Le sel fondu préparé selon l'exemple 12 est utilisé comme solvant pour des réactions de substitution nucléophile. 10 g de ce sel et 3 g de cyanure de potassium sont mis dans un tube de verre dans un four, et la température est portée à 250°C. 4 g de chlorure de benzyle sont chauffés à 60°C pendant 2 heures. La rendement de conversion du chlorure de benzyle en cyanure de benzyle est de 85%. Le sel fondu peut être aisément recyclé par lessivage à l'eau et évaporation.

Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en oeuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer aux dites mises en oeuvre, et la présente demande vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant, en général, les principes de  
5 l'invention et incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des revendications suivantes.

REVENDICATIONS

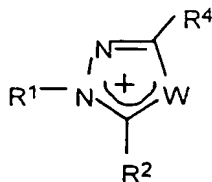
1. Composé ionique de bas point de fusion dont le cation est de type onium possédant au moins un hétéroatome tel que N, O, S ou P portant la charge positive et dont l'anion inclut, en totalité ou en partie, au moins un ion imidure du type  $(FX^1O)N(OX^2F)$  dans laquelle  $X^1$  et  $X^2$  sont identiques ou différents et comprennent SO ou PF.

2. Composé selon la revendication 1 dans laquelle le cation de type onium comprend un composé de formule :

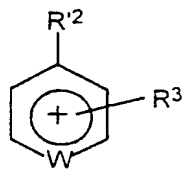


10

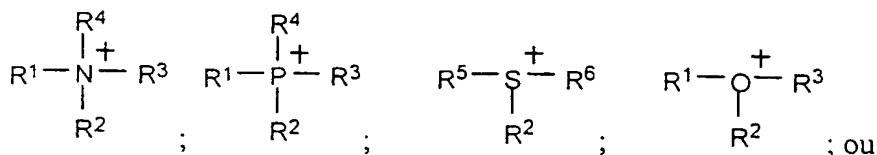
un composé de formule

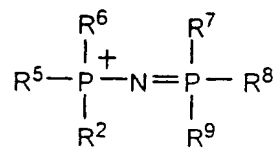


un composé de formule



15 un composé de formule





dans lesquels

W est O, S ou N, et dans lequel N est optionnellement substitué par R<sup>1</sup> lorsque la valence le permet;

- 5    - R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> sont identiques ou différents et représentent
  - H;
  - les radicaux alkyles, alkényles, oxaalkyles, oxaalkényles, azaalkyles, azaalkényles, thiaalkyles, thiaalkényles, dialkylazo, lesdits radicaux pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et comprenant de 1 à 18 atomes de carbone;
- 10   - les radicaux cycliques ou hétérocycliques aliphatiques de 4 à 26 atomes de carbone comprenant optionnellement au moins une chaîne latérale comprenant un ou plusieurs hétéroatomes;
  - les aryles, arylalkyles, alkylaryles et alkénylaryles de 5 à 26 atomes de carbone comprenant optionnellement un ou plusieurs hétéroatomes dans le noyau aromatique;
- 15   - les groupes comprenant plusieurs noyaux aromatiques ou hétérocycliques, condensés ou non, contenant optionnellement un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène, de soufre ou de phosphore,
 

deux groupements R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> ou R<sup>4</sup> pouvant former un cycle ou un hétérocycle de 4 à 9 atomes un ou plusieurs groupements R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> ou R<sup>4</sup> sur un même cation peuvent faire
- 20   partie d'une chaîne polymère;
  - R<sup>2</sup> et R<sup>5</sup> à R<sup>9</sup> sont identiques ou différents et représente R<sup>1</sup>, R<sup>1</sup>O-, (R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>N-, R<sup>1</sup>S-, R<sup>1</sup> étant tel que défini précédemment.

3. Composé selon la revendication 2 dans lequel les groupements  $R^1$ ,  $R^3$  et  $R^4$  peuvent porter un groupement actif en polymérisation.

4. Composé selon la revendication 4 dans lequel le groupement actif en polymérisation comprend les doubles liaisons, les époxydes, ou les fonctions réactives dans les polycondensations.

5. Composé selon la revendication 2 dans laquelle le cation comprend un ion ammonium, imidazolium, pyridinium ou phosphonium non substitué ou substitué par un groupement alkyle, oxaalkyle ou dialkylamino comprenant de 1 à 8 atomes de carbone.

6. Composé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le composé comprend en outre au moins un anion choisi parmi  $Cl^-$ ;  $Br^-$ ;  $I^-$ ;  $NO_3^-$ ;  $M(R^{10})_4^-$ ;  $A(R^{10})_6^-$ ;  $R^{11}O_2^-$ ,  $[R^{11}ONZ']^-$ ,  $[R^{11}YOCZ^2Z^3]^-$ , le 4,5-dicyano-1,2,3-triazole, le 3,5-bis( $R_F$ )-1,2,4-triazole, le tricyanométhane, le pentacyanocyclopentadiène, le pentakis-(trifluorméthyl)cyclopentadiène, les dérivés de l'acide barbiturique et de l'acide de Meldrum et leurs produits de substitutions;

- M est B, Al, Ga ou Bi;

- A est P, As et Sb;

-  $R^{10}$  est un halogène;

-  $R^{11}$  représentant H, F, un groupement alkyle, alkényle, aryle, arylalkyle, alkylaryle, arylalkényle, alkénylaryle, dialkylamino, alcoxy ou thioalcoxy, chacun ayant de 1 à 18 atomes de carbone et étant non substitué ou substitué par un ou plusieurs substituants oxa, thia, ou aza, et dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont optionnellement



remplacés par un halogène dans une proportion de 0 à 100%, et pouvant optionnellement faire partie d'une chaîne polymère;

- Y représentant C, SO, S=NCN, S=C(CN)<sub>2</sub>, POR<sup>11</sup>, P(NCN)R<sup>11</sup>, P(C(CN)<sub>2</sub>R<sup>11</sup>), un groupement alkyle, alkényle, aryle, arylalkyle, alkylaryle, arylalkényle, alkénylaryle possédant de 1 à 18 atomes de carbone et optionnellement substitué par un ou plusieurs substituants oxa, thia ou aza; un groupement dialkylamino N(R<sup>10</sup>)<sub>2</sub>;

Z<sup>1</sup> à Z<sup>3</sup> représentent indépendamment R<sup>11</sup>, R<sup>11</sup>YO ou CN, ce groupement pouvant optionnellement faire partie d'une chaîne polymère.

10           7. Composition électrolytique comprenant au moins un composé ionique selon la revendication 1 en combinaison avec au moins un autre composant comprenant un sel métallique, un polymère polaire et/ou un co-solvant aprotique.

15           8. Composition électrolytique selon la revendication 7 caractérisée en ce que le cation du sel métallique est choisi parmi le proton, le cation d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de transition ou d'une terre rare.

            9. Composition électrolytique selon la revendication 7 caractérisée en ce qu'au moins un sel métallique est un sel de lithium.

20

            10. Composition électrolytique selon la revendication 7 caractérisée en ce que le polymère polaire comprend des unités monomères dérivées de l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'épichlorohydrine, l'épi fluorohydrine, le trifluoroépoxypropane, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, les esters et amides de l'acide acrylique et

méthacrylique, le fluorure de vinylidène, la N-méthylpyrrolidone et les polyélectrolytes de type polycation ou polyanion.

11. Composition électrolytique selon la revendication 10 caractérisé en ce que au  
5 moins un des polymères est réticulé lorsque la composition comprend plus d'un polymère.

12. Composition électrolytique selon la revendication 7 caractérisé en ce que le  
co-solvant aprotique est choisi parmi les éthers di-alkyliques de l'éthylène glycol, du  
diéthylène glycol, du triéthylène glycol, des polyéthylène glycols de masse comprise  
10 entre 400 et 2000; les esters, en particulier ceux de l'acide carbonique, linéaires ou  
cyclique tels le diméthylcarbonate, le méthyl-éthylcarbonate, le diéthylcarbonate, le  
carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène ; les esters comme la  $\gamma$ -butyrolactone, les  
nitriles comme le glutaronitrile, le 1,2,6-tricyanohexane , les amides comme le  
diméthylformamide, la N-méthylpyrrolidinone, les sulfamides et sulfonamides ainsi que  
15 les mélanges des composés précités.

13. Générateur électrochimique ayant au moins une électrode positive et au moins  
une électrode négative caractérisé en ce qu'il utilise comme électrolyte une composition  
électrolytique selon la revendication 7.

20

14. Générateur électrochimique selon la revendication 13 caractérisé en ce que  
l'électrode négative contient soit du lithium métallique ou un de ses alliages, soit un  
composé d'insertion du carbone, en particulier du coke de pétrole ou du graphite, soit un  
oxyde à bas potentiel d'insertion tel que les spinelles de titane  $\text{Li}_{4-x+3y}\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x, y \leq 1$ ),

soit un nitrure double d'un métal de transition et de lithium comme  $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_z\text{N}$  ( $0 \leq z \leq 1$ ) ou ayant la structure de type antifluorite comme  $\text{Li}_3\text{FeN}_2$  ou  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ , ou leurs mélanges.

15. Générateur électrochimique selon la revendication 13 caractérisé en ce que  
5 l'électrode positive contient soit de l'oxyde de vanadium  $\text{VO}_x$  ( $2 \leq x \leq 2,5$ ), soit de l'oxyde mixte de lithium et de vanadium  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ , soit un oxyde double de cobalt et de lithium optionnellement partiellement substitué de formule générale  $\text{Li}_{1-\alpha}\text{Co}_{1-x+y}\text{Ni}_x\text{Al}_y$  ( $0 \leq x + y \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 0,3$ ;  $0 \leq \alpha \leq 1$ ), soit un spinelle de manganèse optionnellement partiellement substitué de formule générale  $\text{Li}_{1-\alpha}\text{Mn}_{2-z}\text{M}_z$  ( $0 \leq z \leq 1$ ) où  $\text{M} = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Al},$   
10  $\text{Cr}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$ , soit un phosphate double de structure olivine ou Nasicon tels que  $\text{Li}_{1-\alpha}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_{1-x+2\alpha}\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x, \alpha \leq 1$ ), soit un sel de l'acide rhodizonique, soit un polydisulfure dérivé de l'oxydation du dimercaptoéthane, du 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole, 2,5-dimercapto-1,3,4-oxadiazole, du 1,2-dimercaptocyclobutène-3,4-dione, ou leurs mélanges.

15

16. Générateur électrochimique selon la revendication 15 caractérisé en ce qu'au moins une des électrodes est mélangée à la composition électrolytique pour former une électrode composite.

20 17. Système de stockage de l'énergie électrique de type supercapacité caractérisé en ce qu'il utilise comme électrolyte une composition électrolytique selon la revendication 7.

18. Système selon la revendication 17 caractérisée en ce qu'il contient dans au  
25 moins une électrode du carbone de grande surface spécifique.

19. Système selon la revendication 17 caractérisé en ce qu'il contient dans au moins une électrode un polymère conjugué.

5 20. Système selon la revendication 17 caractérisé en ce qu'il contient dans les deux électrodes un polymère conjugué possédant trois degrés d'oxydation.

21. Système selon la revendication 20 caractérisé en ce que le polymère conjugué est un dérivé du phényl-3-thiophène.

10

22. Système de modulation de la lumière de type électrochrome comprenant au moins un matériau électrochrome, caractérisé en ce que l'électrolyte est une composition électrolytique selon la revendication 7.

15 23. Système de modulation selon la revendication 22 caractérisé en ce que le matériau électrochrome est déposé sur une couche d'un semi-conducteur transparent dans le visible dérivé de l'oxyde d'étain ou de l'oxyde d'indium sur un substrat de verre ou d'un polymère.

20 24. Système de modulation selon la revendication 23 caractérisé en ce que le matériau électrochrome est un oxyde de molybdène, de tungstène, de titane, de vanadium, de niobium, de cérium, d'étain ou leur mélanges.

25 25. Système de modulation selon la revendication 22 caractérisé en ce que le matériau électrochrome est dissous dans l'électrolyte.

26. L'utilisation d'une composition électrolytique selon la revendication 7 comme milieu pour des réactions chimiques ou électrochimiques mettant en jeu des espèces solubles dans ledit milieu.

5

27. Utilisation selon la revendication 26 caractérisée en ce qu'elle est utilisée comme milieu pour les réactions de Diels-Alder, de Friedel-Craft, d'aldolisation mixte, de condensation, de polymérisation, et pour les substitutions nucléophiles et électrophiles.

10

28. Utilisation selon la revendication 26 caractérisée en ce que la composition contient un cation onium chiral permettant de réaliser des réactions énantiosélectives.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/CA 99/00087

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C01B21/086 C01B21/097 C07C211/63 C07C211/64 C07C381/12  
C07D213/20 C07D213/26 C07D233/58 C07F9/54 C08F136/14  
H01M10/40 H01M6/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01B C07C C07D C07F C08F H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	P.L. DHINGRA, ET AL.: "Chemistry of imidobis(sulphuryl fluoride): Part II - Behaviour of electrolytes in imidobis(sulphuryl fluoride)" JOURNAL OF THE INDIAN CHEMICAL SOCIETY, SECTION A: INORGANIC, PHYSICAL, THEORETICAL AND ANALYTICAL, vol. 24A, no. 6, June 1985, pages 472-475, XP002104844 Calcutta, IN see compound MN(SO2F)2 (M=Me4N) --- -/--	1,2,5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 June 1999

Date of mailing of the international search report

18/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CA 99/00087

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	H.W. ROESKY, ET AL.: "Darstellung und Untersuchung von Fluorsulfurylverbindungen" CHEMISCHE BERICHTE, vol. 101, no. 1, 1968, pages 162-172, XP002104843 Weinheim, DE see page 173, line 4 - line 10	1,2,5
X	H.W. ROESKY, ET AL.: "Phosphor- und Schwefelhydrazine-Verbindungen" ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG, TEIL B: CHEMIE, BIOCHEMIE, BIOPHYSIK, BIOLOGIE, vol. 26b, no. 12, 1971, pages 1232-1235, XP002104845 Tübingen, DE see compound 2	1,2,5
X	H.W. ROESKY, ET AL.: "Darstellung und Reaktionen des 1,2,3,5-dithiadiazoliumchlorids" CHEMISCHE BERICHTE, vol. 111, no. 8, 1978, pages 2960-2964, XP002104842 Weinheim, DE see compound 9a	1
X	H.W. ROESKY, ET AL.: "Preparation and reactions of fluorosulphonyliminosulphuroxy difluoride" INORGANIC CHEMISTRY., vol. 8, no. 8, August 1969, pages 1733-1735, XP002104847 Washington, DC, US see page 1734, left-hand column, line 20 - line 24	1
X	W. ISENBERG, ET AL.: "Tetraphenylarsonium bis(fluorosulphonyl)amide" ACTA CRYSTALLOGRAPHICA, vol. B38, no. 11, 15 October 1982, pages 2887-2889, XP002104846 Copenhagen, DK see the whole document	1
A	US 5 538 812 A (H.-S. LEE, ET AL.) 23 July 1996 see the whole document	1-28
P,X	EP 0 834 892 A (AEG HAUSGERAETE GMBH) 8 April 1998 see examples 1,5,7,9	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. .onal Application No

PCT/CA 99/00087

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5538812 A	23-07-1996	AU 5370296 A EP 0830709 A JP 11502819 T WO 9629753 A	08-10-1996 25-03-1998 09-03-1999 26-09-1996
EP 0834892 A	08-04-1998	DE 29617151 U	05-02-1998



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den. .Je internationale No

PCT/CA 99/00087

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités. avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	H.W. ROESKY, ET AL.: "Darstellung und Untersuchung von Fluorsulfurylverbindungen" CHEMISCHE BERICHTE, vol. 101, no. 1, 1968, pages 162-172, XP002104843 Weinheim, DE voir page 173, ligne 4 - ligne 10	1,2,5
X	H.W. ROESKY, ET AL.: "Phosphor- und Schwefelhydrazine-Verbindungen" ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG, TEIL B: CHEMIE, BIOCHEMIE, BIOPHYSIK, BIOLOGIE, vol. 26b, no. 12, 1971, pages 1232-1235, XP002104845 Tübingen, DE voir composé 2	1,2,5
X	H.W. ROESKY, ET AL.: "Darstellung und Reaktionen des 1,2,3,5-dithiadiazoliumchlorids" CHEMISCHE BERICHTE, vol. 111, no. 8, 1978, pages 2960-2964, XP002104842 Weinheim, DE voir composé 9a	1
X	H.W. ROESKY, ET AL.: "Preparation and reactions of fluorosulphonyliminosulphuroxy difluoride" INORGANIC CHEMISTRY., vol. 8, no. 8, août 1969, pages 1733-1735, XP002104847 Washington, DC, US voir page 1734, colonne de gauche, ligne 20 - ligne 24	1
X	W. ISENBERG, ET AL.: "Tetraphenylarsonium bis(fluorosulphonyl)amide" ACTA CRYSTALLOGRAPHICA, vol. B38, no. 11, 15 octobre 1982, pages 2887-2889, XP002104846 Copenhagen, DK voir le document en entier	1
A	US 5 538 812 A (H.-S. LEE, ET AL.) 23 juillet 1996 voir le document en entier	1-28
P,X	EP 0 834 892 A (AEG HAUSGERAETE GMBH) 8 avril 1998 voir exemples 1,5,7,9	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den Je Internationale No

PCT/CA 99/00087

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C01B21/086 C01B21/097 C07C211/63 C07C211/64 C07C381/12  
C07D213/20 C07D213/26 C07D233/58 C07F9/54 C08F136/14  
H01M10/40 H01M6/16

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C01B C07C C07D C07F C08F H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	P.L. DHINGRA, ET AL.: "Chemistry of imidobis(sulphuryl fluoride): Part II - Behaviour of electrolytes in imidobis(sulphuryl fluoride)" JOURNAL OF THE INDIAN CHEMICAL SOCIETY, SECTION A: INORGANIC, PHYSICAL, THEORETICAL AND ANALYTICAL, vol. 24A, no. 6, juin 1985, pages 472-475, XP002104844 Calcutta, IN voir composé MN(SO <sub>2</sub> F) <sub>2</sub> (M = Me <sub>4</sub> N) --- -/-	1,2,5

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 juin 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/06/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

English, R

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem...e Internationale No

PCT/CA 99/00087

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5538812 A	23-07-1996	AU 5370296 A	08-10-1996
		EP 0830709 A	25-03-1998
		JP 11502819 T	09-03-1999
		WO 9629753 A	26-09-1996
EP 0834892 A	08-04-1998	DE 29617151 U	05-02-1998